

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-189509
(P2000-189509A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
A 6 1 L 15/64		A 6 1 L 15/04	4 C 0 8 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	4 F 0 7 1
C 0 8 L 67/04		C 0 8 L 67/04	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-370200

(22) 出願日 平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 浦山 裕司

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内

(72) 発明者 小関 英一

京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所内

(74) 代理人 10009/892

弁理士 西岡 義明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生体吸収性医療用フィルム

(57) 【要約】

【課題】耐衝撃性を改善した生体吸収性医療用フィルム、また不織布にかわる裁断性に優れた医療用フィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、主としてポリ乳酸 (A) と好ましくは環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル (B) を (A) / (B) = 95 / 5 ~ 50 / 50 の重量割合で含む医療用フィルムである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】主としてポリ乳酸（A）と脂肪族ポリエステル（B）とからなることを特徴とする生体吸収性医療用フィルム。

【請求項2】脂肪族ポリエステル（B）が、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルからなる、請求項1記載の医療用フィルム。

【請求項3】ポリ乳酸（A）と脂肪族ポリエステル（B）が、 $(A)/(B)=95/5\sim50/50$ の重量割合で含む、請求項1又は2記載の医療用フィルム。

【請求項4】脂肪族ポリエステル（B）がポリカプロラクトン又はポリ-p-ジオキサノンである請求項1～3記載の医療用フィルム。

【請求項5】耐衝撃性が $8\text{ kgf}\cdot\text{mm}$ 以上の請求項1記載の医療用フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステルとからなる生体吸収性医療用フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】生体吸収性の医療用材料は、手術後一定期間はその機能を果たした後、徐々に分解して生体に吸収されるので、縫合糸には古くから利用されている。また骨折部の修復や固定を目的とする骨接合材として、金属製やセラミック製のプレート、スクリュー、ピン等が使用されているが、骨折等が治癒した時点で、それを体内から取り出す再手術をしなければならないという問題があり、これを解決するために近年、骨接合材にも生体吸収性の医療用材料が利用されている。このような生体吸収性材料としては、コラーゲン、キチン、酸化セルロース、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、乳酸とグリコール酸の共重合体、ポリカプロラクトン、ポリ-p-ジオキサノンなどが知られているが、特に強度が必要な骨接合材の材料としては、ポリグリコール酸、ポリ乳酸、乳酸とグリコール酸の共重合体が知られている。

【0003】ところが、このような生体吸収性材料も、縫合糸、骨接合材以外の用途については利用があまり進んでいない。特にフィルム状のものについては、一部の限られた用途にわずかに使用されているにすぎない。特にポリ乳酸を使用したフィルムは脆く耐衝撃性に劣るため、生体内では使用することが困難であった。またフィルムに変わるものとしてポリ乳酸或いはポリグリコール酸の不織布が使われているが、カッターによる裁断性の悪さや不織布の網目に血栓ができるなどの問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐衝撃性を改善した生体吸収性医療用フィルムを提供することにある。また不織布にかわる裁断性に優れた医療用フ

ィルムを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリ乳酸に脂肪族ポリエステルを混合することにより、耐衝撃性を改善した生体吸収性の医療用フィルムが得られることを見出した。また不織布にかわる裁断性の優れた医療用フィルムが得られた。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、ポリ乳酸（A）は、実質的にL-乳酸及び／又はD-乳酸由来のモノマー単位のみで構成されるポリマーである。ここで「実質的に」とは本発明の効果を損なわない範囲で、L-乳酸またはD-乳酸に由来しない、他のモノマー単位を含んでいてもよいという意味である。ポリ乳酸におけるL-乳酸およびD-乳酸の構成単位の構成モル比L/Dは、 $100/0\sim0/100$ のいずれでもよいが、高い融点を得るにはL-乳酸あるはD-乳酸いずれかの単位を75モル%以上、更に高い融点を得るにはL-乳酸あるいはD-乳酸のいずれかの単位を90モル%以上含むことが好ましい。

【0007】ポリ乳酸（A）の製造方法としては、既知の任意の重合方法を採用することができる。最も代表的に知られているのは、乳酸の無水環状二量体であるラクチドを開環重合する方法（ラクチド法）であるが、乳酸を直接縮合重合してもかまわない。開環重合を行う場合、ラクチドは、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、又はこれらの混合物のいずれでもよい。ラクチドの合成、精製及び重合操作は、例えば米国特許4057537号明細書等の文献に様々に記載されている。この重合反応に用いる触媒は特に限定されるものではないが、例えば、乳酸スズ、酒石酸スズ、ジカプリル酸スズ、ジラウリル酸スズ、ジパルミチ酸スズ、ジステアリン酸スズ、オクチル酸スズ等の有機スズ系化合物、粉末スズ、酸化スズ、亜鉛末、ハロゲン化亜鉛、酸化亜鉛、三酸化アンチモン等のアンチモン系化合物などを用いることができる。これら触媒の使用量は、例えば、ラクチドに対して0.001～5重量%程度である。また、分子量としては重量平均分子量で、50,000～1,000,000、好ましくは100,000～500,000の範囲である。50,000を下回ると機械物性等が十分発現されず、1,000,000を上回る場合は加工性に劣る。

【0008】脂肪族ポリエステル（B）は、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルが好ましい。環状モノマーは、例えばε-カプロラクトン、p-ジオキサノン、β-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、α、α-ジメチル-β-プロピオンラクトン、β-エチル-δ-バレロラクトン、α-メチル-ε-カプロラクトン、β-メチル-ε-カプロラクトン、γ-メチル-

ϵ -カプロラクトン、3,3,5-トリメチル ϵ -カプロラクトン等が代表的に挙げられ、 ϵ -カプロラクトン、 p -ジオキサノンが好ましい。脂肪族ポリエステル(B)は、これらから1種類以上選ばれて重合される。重合の方法については、公知の方法、例えば、オクチル酸スズによるクラフト重合により行うことができる。また、脂肪族ポリエステル(B)のガラス転移点(T_g)は、10℃以下、好ましくは-20℃以下である。これは、体温付近の温度域で耐衝撃性を付与させるためである。

【0009】本発明のフィルムの製膜方法は、まず、ポリ乳酸(A)と脂肪族ポリエステル(B)の混合は同一の押出機にそれぞれの原料を投入して直接フィルムを作製する方法、あるいは、一旦ストランド形状に押し出してペレットを作製した後、再び押出機にてフィルムを作製する方法がある。いずれも、押出機中での分解による分子量低下を考慮しなければならない。ポリ乳酸と脂肪族ポリエステルとを均一に混合させるには、後者の方が好ましい。押出機の押出温度は、脂肪族ポリエステル(B)の種類、混合割合にもよるが、190~220℃であり、10~30分間熔融混合する。

【0010】フィルムの製造法を更に詳しく述べると、ポリ乳酸(A)と脂肪族ポリエステル(B)を十分に乾燥し、水分を除去したのち押出機で熔融する。熔融温度は、組成によって変化するので、それに対応して適宜選択することが好ましい。実際には140~230℃の温度範囲が通常選ばれる。シート状に熔融成形された重合体は、回転するキャストリングドラム(冷却ドラム)に接触させて急冷するのが好ましい。キャストリングドラムの温度は50℃以下が適当である。これより高いとポリマーがキャストリングドラムに粘着し引き取れない。

Tダイ リップ幅: 200mm、リップギャップ: 0.6mm

スクリー フルフライト L/D: 25

押出温度 190~220℃

評価は以下の通りである。

○ 優れている

△ 若干透明性は落ちるが実用範囲以上

× 透明性がほとんどなく実用範囲以下

【0014】(2) 耐衝撃性

高速衝撃試験機HTM-1((株)島津製作所製)を用いて耐衝撃性を測定した。100mm×100mmに切り出したシートをクランプで固定し、フィルム中央に落錘で衝撃を与え、その衝撃エネルギーを読み取った。測定温度は23℃、落錘の落下速度は3m/secである。衝撃エネルギーが大きいほど耐衝撃性に優れる。

【0015】(3) 裁断性

市販のカッターを用いて、フィルムをカットした。評価は以下の通りである。

○ フィルムが破れることなく切断できる。

× フィルムが破れ、切断ができない。

【0016】[実施例1] ポリ乳酸((株)島津製作所

製「ラクティ#5000」)90重量%と、T_gが-60℃であるポリカプロラクトン(ダイセル化学工業(株)製「セルグリーンPH-7」)10重量%とをドライブレンドし、180℃の二軸混練押出機にて平均5分間熔融混合し、口金よりストランド状に押し出し、水冷後、切断しペレットを得た。得られたペレットを熔融押し出して、厚さ20μmのフィルムを得た。このフィルムの衝撃エネルギーは、10.0kgf・mmであった。

【0011】また、ポリ乳酸(A)と脂肪族ポリエステル(B)の混合割合は、(A)/(B)=95/5~50/50の重量割合、好ましくは90/10~70/30である。これは脂肪族ポリエステル(B)が50重量%以上になると、ポリ乳酸(A)と脂肪族ポリエステル(B)の混合物の熔融温度が下がり、製造が困難になるためである。なお、本発明で主としてポリ乳酸(A)と脂肪族ポリエステル(B)とからなるとは、実質的に本発明の効果を損なわない範囲で、他のポリマーを含んでいてもよいという意味である。

【0012】本発明に係るフィルムの厚みは用途に応じて適宜に選択すればよい。一般的には、10~200μmを例示できる。また、フィルムの耐衝撃性は8kg・mm以上、好ましくは10~30kg・mmである。これは、臓器に損傷を与えないために適している耐衝撃性だからである。本発明のフィルムの用途は、癒着防止膜が代表的であり、その他臓器の保護や補綴等の用途に優れている。

【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

(1) 外観・透明性

30nmφ単軸押出機を用い、Tダイより熔融押し出しを行った。作製条件は次の通りである。尚押出温度は脂肪族ポリエステル(B)の混合割合に応じて変化させた。

製「ラクティ#5000」)90重量%と、T_gが-60℃であるポリカプロラクトン(ダイセル化学工業(株)製「セルグリーンPH-7」)10重量%とをドライブレンドし、180℃の二軸混練押出機にて平均5分間熔融混合し、口金よりストランド状に押し出し、水冷後、切断しペレットを得た。得られたペレットを熔融押し出して、厚さ20μmのフィルムを得た。このフィルムの衝撃エネルギーは、10.0kgf・mmであった。

【0017】[実施例2] 実施例1で使用したポリ乳酸80重量%と、ポリカプロラクトン20重量%とした以外は実施例1と同様にして、得られたフィルムを実施例2とした。このフィルムの衝撃エネルギーは、18.1kgf・mmであった。

【0018】[実施例3] 実施例1で使用したポリ乳酸70重量%と、ポリカプロラクトン30重量%とした以外は実施例1と同様にして、得られたフィルムを実施例

3とした。このフィルムの衝撃エネルギーは、28.1 kgf・mmであった。

【0019】〔比較例1〕実施例1で使用したポリ乳酸のペレットを溶融押出しして、厚さ20μmのフィルム

を得た。このフィルムの衝撃エネルギーは、7.8 kgf・mmであった。以上の実験結果をまとめたものが表1である。

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
ポリ乳酸（重量％）	90	80	70	100
ポリカプロラクトン（重量％）	10	70	30	0
外観・透明性	○	△	△	○
耐衝撃性（kgf・mm）	10.0	18.1	28.1	7.8
裁断性	○	○	○	×

これにより、ポリカプロラクトンの含有量を増加させて、透明性を維持しつつ、衝撃エネルギーが増加し、耐衝撃性が改善されていることがわかる。また、裁断性にも優れていることがわかる。

【0020】

【発明の効果】本発明では、ポリ乳酸に耐衝撃性を付与させることにより、これまで、縫合糸や骨接合材用途に

限られていたが、医療用フィルムを提供することができる。このような用途としては、癒着防止膜が代表的であり、その他臓器の保護や補綴等の用途に優れた機能を発揮する。またポリ乳酸のフィルムに比べ若干透明性が落ちるものの実用上満足されるレベルにある。このフィルムの裁断性が優れていることにより、外科手術等における自動縫合機にて裁断される縫合補綴材に適している。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C081 AA02 AA14 AC02 AC03 BA16
BB02 BB08 BC03 CA171
CC03 CC08 DA02 DA04 DC12
EA03
4F071 AA43 AF23Y BB06 BC01
4J002 CF18W CF19X GB00